

German Democratic Republic
Office of Patents and Inventions

Patent Specification 93 603
Filing date: 11/16/71 (WP H 05 h/158 964)
Issue date: 11/5/72
Int. Cl.: H05h,1/16
Cl.: 21g, 61/00

Inventors and holders:
Meyer, Cert. Chem. Prof. Dr. Klaus;
Tiller, Cert. Phys. Dr. Hans-Juergen;
Koch, Cert. Phys. Dr. Herbert;
Kuehn, Cert. Chem. Wolfgang;
Demme, Cert. Chem. Ulrich

**Process for modification of surface properties of compact material systems
by using specific plasma carrier gases**

The invention relates to a process for modification of surface properties of compact material systems by using specific plasma carrier gases to change the surface structure or to produce long-lived radical states with a specific reaction behavior.

The use of low pressure plasmas for "cleaning" of surfaces has been long used in the technology for producing optical and electronic units. In this connection the carrier gas is exclusively the residual gas atmosphere of the recipient, i.e. a mixture of O₂ and N₂. The action of the plasmas on the improvement of the following technological steps, especially layer application, in this case can be seen essentially in local thermal heating of the surface by recombination processes, by the ion and electron action of the plasma and the reactive elimination of especially organic impurities of the surface by oxygen.

In many cases the simultaneous change of the reaction behavior of the surface, as is possible by chemical modification of the surface or by the production of suitable radical surface states, is

desirable.

The object of the invention is to use the "glow generation process" for simultaneous production of radical states on the surface by using specific plasma carrier gases.

As claimed in the invention the object is achieved by a substrate in a specific carrier gas, preferably H_2 with a pressure of 10 to 10^{-2} torr, being exposed to an intense interaction with a plasma which leads to a comparatively high degree of dissociation of the carrier gas.

Advantageously, based on a gas pressure of 10 to 10^{-2} torr, the anisothermy specific to the low pressure plasma, i.e. low gas temperature and high electron temperature, takes effect. Moreover, optimally the process takes place in a flowing gas in order to remove desorbed impurities or reaction products from the recipient.

The plasma parameters depend on the arrangement used and the associated ignition and arc voltage as well as the attainable current densities. In any case what is desirable is a degree of dissociation of the H_2 plasma which is as high as possible and which can be implemented by a current density in the plasma which is as high as possible and which is limited by the loading capacity of the substrate.

The repeatedly mentioned radical states were demonstrated using EPR spectroscopy on dispersed and compact SiO_2 substrates. While H_2 and argon plasmas produce long-lived radical states on the surface or in the regions near the surface, this process is not distinct or can only be slightly detected in O_2 plasmas.

The invention will be detailed below using one embodiment.

Figure 1 shows some possible arrangements of substrates in the recipients;

Figure 2 shows EPR spectra of dispersed SiO₂ in different plasmas,

Figure 3 shows EPR spectra of compact SiO₂ in different plasmas.

In the recipient 1 there is a substrate 2 in different positions to the electrodes 3; 4 so that a good reaction with the carrier gas can take place.

Figures 2 and 3 show the EPR spectra of the indicated substrate. Here a distinct effect of the carrier gas on the type of detected radicals can be observed.

It is important that in the case of O₂ plasma treatment, as is used in the residual gas of the recipient in conventional glow induction processes, radical states can only be directly detected in low concentrations. The formation of peroxy groups which can be detected at room temperature however cannot be precluded. They however likewise induce a different reaction behavior of the surface relative to the untreated surface and also a surface which has been modified with other carrier plasmas. The detected radicals are stable up to roughly 250°C and have a lifetime extending over weeks and months. Nor can they be quantitatively eliminated even after H₂O treatment.

The indicated properties also yield an application of the process for those processes which follow plasma treatment and which proceed in solution or at higher temperatures, therefore under conditions as are necessary for a large number of vapor coating and reactive coating processes.

Claim:

Process for modification of surface properties of compact material systems by using specific plasma carrier gases to change the surface structure or to produce long-lived radical states with a specific reaction behavior, characterized in that a substrate in a specific carrier gas, preferably H₂ with a pressure of 10 to 10⁻² torr, is exposed to an intense interaction with a plasma which leads to a

comparatively high degree of dissociation in the carrier gas.

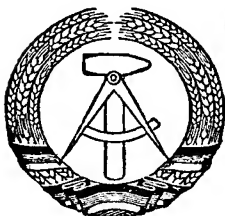
3 pages of drawings attached

Figure 2

Aerosil after H₂ treatment

Aerosil after Ar plasma treatment

Aerosil after O₂ plasma treatment



Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 16.11.71 (WP H 05 h./ 158 964)

Priorität: —

Ausgabetag: 05.11.72

Int. Cl.: H0 5 h,
1/16

Kl.: 21 g, 61/00

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Erfinder zugleich Inhaber:

Meyer, Dipl.-Chem. Prof. Dr. Klaus;
Tiller, Dipl.-Phys. Dr. Hans-Jürgen;
Koch, Dipl.-Phys. Dr. Herbert;
Kühn, Dipl.-Chem. Wolfgang;
Demme, Dipl.-Chem. Ulrich

Verfahren zur Modifizierung von Oberflächeneigenschaften kompakter Stoffsysteme durch den Einsatz gezielter Plasmaträrgase

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften kompakter Stoffsysteme durch den Einsatz gezielter Plasmaträrgase zur Veränderung der Oberflächenstruktur bzw. zur Erzeugung langlebiger Radikalzustände mit einem spezifischen Reaktionsverhalten.

Die Verwendung von Niederdruckplasmen zur „Reinigung“ von Oberflächen hat in der Technologie zur Herstellung optischer und elektronischer Baueinheiten seit langem Eingang gefunden. Dabei dient als Trärgas ausschließlich die Restgasatmosphäre des Rezipienten, d. h. ein Gemisch aus O_2 und N_2 . Die Wirkung der Plasmen auf die Verbesserung nachfolgender technologischer Schritte, insbesondere der Schichtaufbringung, ist in diesem Falle im wesentlichen in der lokalen thermischen Erwärmung der Oberfläche durch Rekombinationsvorgänge, durch die Ionen- und Elektroneneinwirkung des Plasmas und der reaktiven Beseitigung von insbesondere organischen Verunreinigungen der Oberfläche durch den Sauerstoff zu sehen.

In vielen Fällen ist die gleichzeitige Veränderung des Reaktionsverhaltens der Oberfläche, wie sie durch eine chemische Modifizierung der Oberfläche oder durch die Erzeugung geeigneter radikalischer Oberflächenzustände möglich ist, erstrebenswert.

Aufgabe der Erfindung ist es, durch den Einsatz gezielter Plasmaträrgase den „Beglimmungsvorgang“ zur gleichzeitigen Erzeugung von Radikalzuständen an der Oberfläche zu nutzen.

Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe dadurch ge-

2

löst, daß ein Substrat in einem spezifischen Trärgas, vorzugsweise H_2 , mit einem Druck von 10 bis 10^{-2} Torr einer intensiven Wechselwirkung mit einem Plasma, das zu einem verhältnismäßig hohen Dissoziationsgrad des Trärgases führt, ausgesetzt wird.

In vorteilhafter Weise werden auf Grund des Gasdruckes von 10 bis 10^{-2} Torr die für das Niederdruckplasma spezifische Anisothermie, d. h. geringe Gastemperatur und hohe Elektronentemperatur, zum Tragen gebracht. Außerdem wird optimalerweise in einem strömenden Gas gearbeitet, um desorbierte Verunreinigungen bzw. Reaktionsprodukte aus dem Rezipienten zu entfernen.

Die Plasmaparameter richten sich nach der verwendeten Anordnung und den damit verbundenen Zünd- und Brennspannungen sowie den erzielbaren Stromdichten. Anzustreben ist in jedem Falle ein möglichst hoher Dissoziationsgrad des H_2 -Plasmas, der durch eine möglichst hohe, durch die Belastbarkeit des Substrates begrenzte Stromdichte im Plasma realisierbar ist.

Die mehrfach erwähnten Radikalzustände konnten mit Hilfe der EPR-Spektroskopie an dispersen und kompakten SiO_2 -Substraten nachgewiesen werden. Während H_2 - und Argonplasmen langlebige Radikalzustände an der Oberfläche bzw. in oberflächennahen Bereichen erzeugen, ist ein derartiger Prozeß in O_2 -Plasmen nicht deutlich oder nur gering nachweisbar.

Die Erfindung soll nachstehend an Hand eines Ausführungsbeispieles näher erläutert werden. In den zugehörigen Zeichnungen zeigen:

3

Fig. 1: einige Möglichkeiten der Anordnung von Substraten in Rezipienten,

Fig. 2: EPR-Spektren von dispersem SiO_2 in verschiedenen Plasmen,

Fig. 3: EPR-Spektren von kompaktem SiO_2 in verschiedenen Plasmen.

In einem Rezipienten 1 ist ein Substrat 2 in unterschiedlichen Stellungen zu Elektroden 3; 4 angeordnet, so daß eine gute Reaktion mit dem Trägergas erfolgen kann.

Fig. 2 und 3 zeigen die EPR-Spektren der genannten Substrate. Dabei ist ein deutlicher Einfluß des Trägergases auf die Art der nachgewiesenen Radikale zu beobachten.

Wichtig ist, daß im Falle einer O_2 -Plasmabehandlung, wie sie im Restgas des Rezipienten bei den üblichen Beglimmungsverfahren verwendet wird, Radikalzustände nur in geringen Konzentrationen unmittelbar nachweisbar sind. Die Entstehung von bei Zimmertemperatur nicht nachweisbaren Peroxygruppen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Diese bedingen aber ebenfalls ein andersartiges Reaktionsverhalten der Oberfläche gegenüber der unbehandelten als auch gegenüber der mit

4

anderen Trägerplasmen modifizierten Oberfläche. Die nachgewiesenen Radikale sind bis etwa 250°C stabil und besitzen eine sich über Wochen und Monate erstreckende Lebensdauer. Sie sind auch nach einer H_2O -Behandlung quantitativ nicht zu beseitigen.

Aus den genannten Eigenschaften ergibt sich eine Nutzung des Verfahrens auch für solche der Plasmabehandlung nachfolgende Prozesse, die in Lösung oder bei höheren Temperaturen ablaufen, also unter Bedingungen, wie sie für eine große Zahl von Bedampfungs- und reaktiven Beschichtungsprozessen erforderlich sind.

Patentanspruch:

Verfahren zur Modifizierung von Oberflächeneigenschaften kompakter Stoffsysteme durch den Einsatz gezielter Plasmaträgergase zur Veränderung der Oberflächenstruktur bzw. zur Erzeugung langlebiger Radikalzustände mit einem spezifischen Reaktionsverhalten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Substrat in einem spezifischen Trägergas, vorzugsweise H_2 , mit einem Druck von 10 bis 10^{-2} Torr einer intensiven Wechselwirkung mit einem Plasma, das zu einem verhältnismäßig hohen Dissoziationsgrad im Trägergas führt, ausgesetzt wird.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

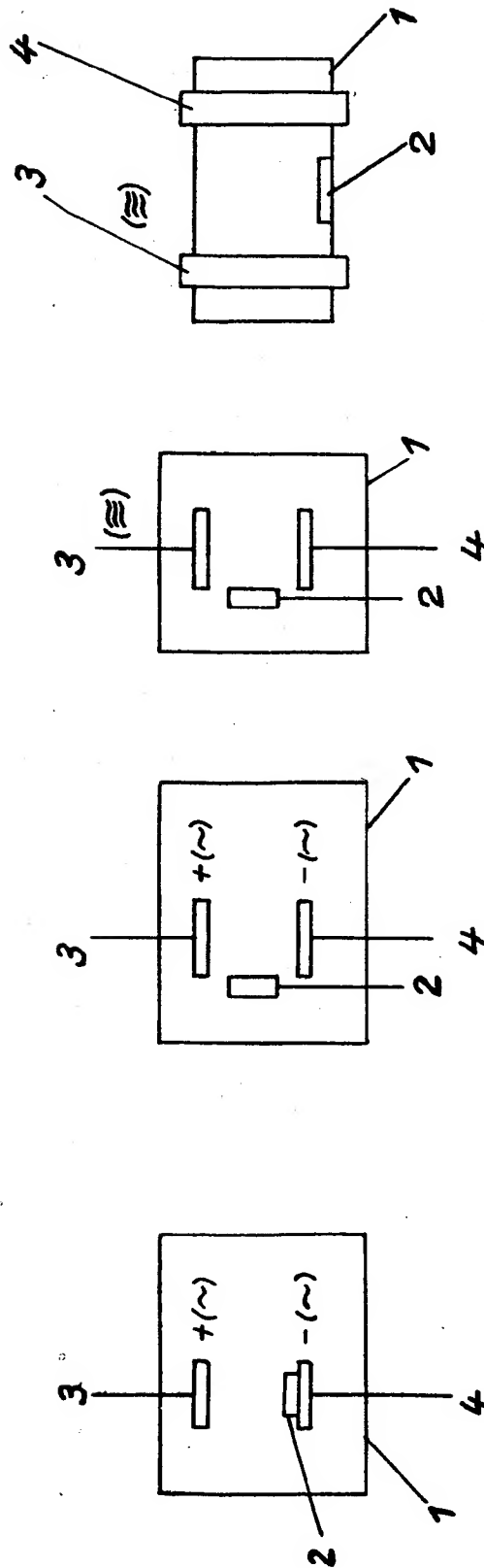


Fig. 1

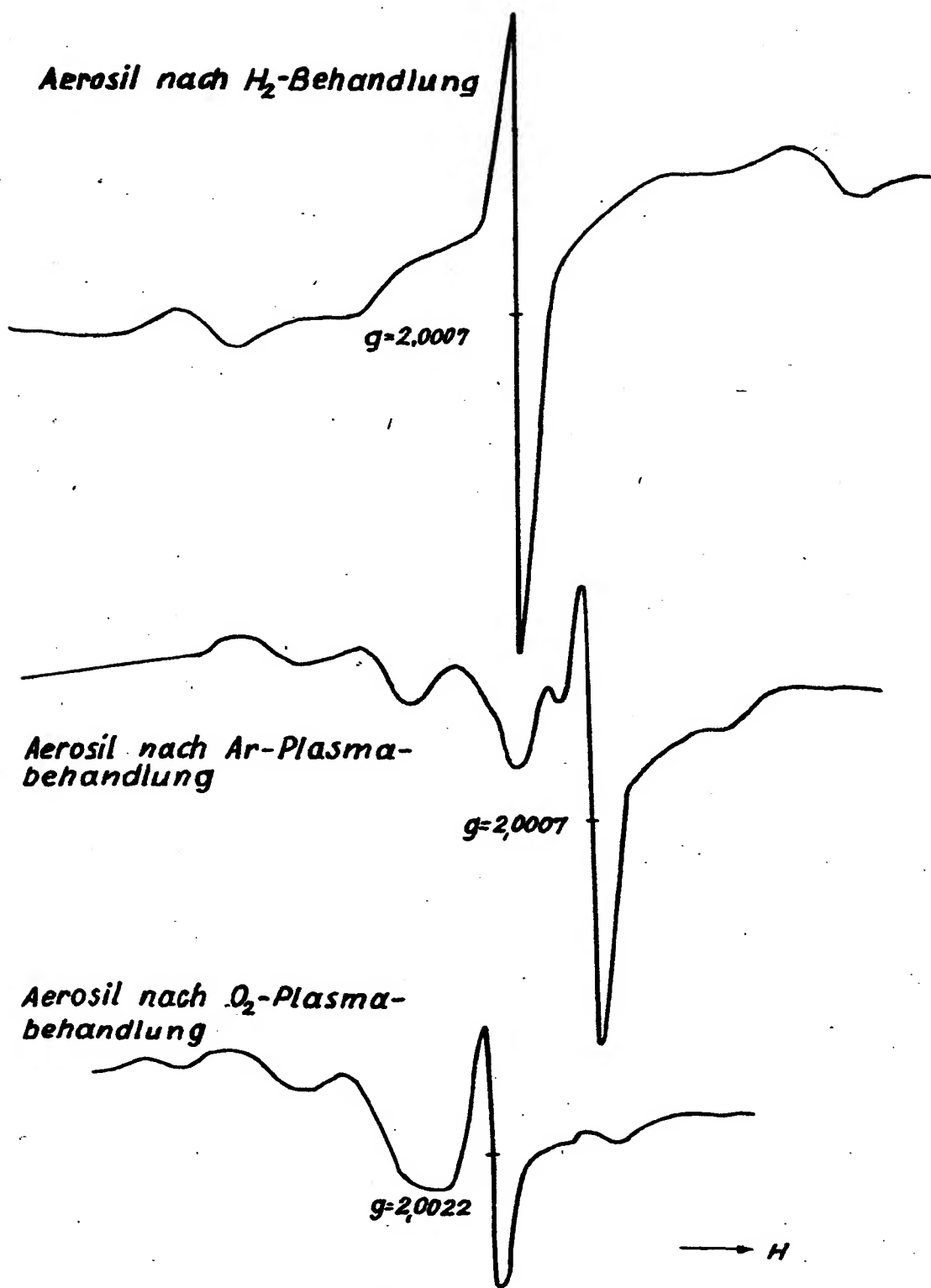
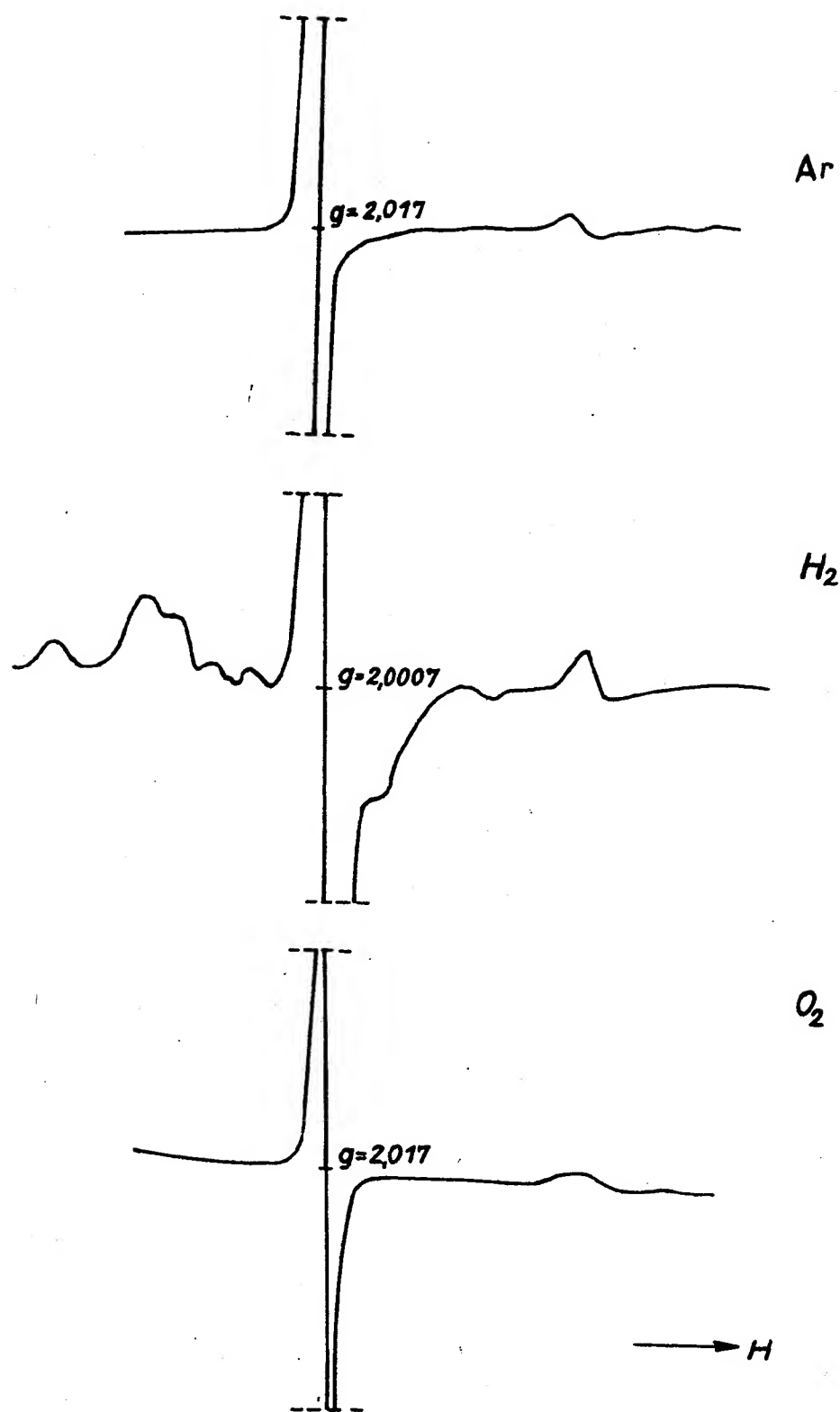


Fig. 2

**Fig. 3**